

PREPARATION OF TETRAFLUOROETHYLENE/HEXAFLUOROPROPYLENE COPOLYMER

Patent number: JP52000887
Publication date: 1977-01-06
Inventor: SAKAI SHIYOUJI; ADACHI HOKIO
Applicant: DAIKIN IND LTD
Classification:
- **international:** C08F2/16; C08F2/38; C08F4/34; C08F214/26
- **European:**
Application number: JP19750078325 19750623
Priority number(s): JP19750078325 19750623

Abstract not available for JP52000887

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

JP52000887

Publication Title:

PREPARATION OF TETRAFLUOROETHYLENE-HEXAFLUOROPROPYLENE COPOLYMER

Abstract:

PURPOSE: To prepare a tetrafluoroethylene-hexafluoroethylene copolymer having such as excellent heat stability that the melt viscosity will not decrease even at a temperature over 400 deg.C, by copolymerizing the monomers in suspension in the presence of a specific polymerization initiator and a molecular weight modifier.

Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>



(2,000円)

特許願

特許長官殿

昭和50年6月23日

1.発明の名称

テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロ
キヨウジユゴウタイセイクホホウ
プロピレン共重合体の製造方法

2.発明者

住所 大阪府摂津市一津屋400番地
氏名 サカイショウジ 酒井正二 (ほか1名)

3.特許出願人

住所 大阪府大阪市北区梅田8番地 新阪急ビル
名称 (285)ダイキン工業株式会社
代表者 山田 稔

4.代理人

住所 大阪府大阪市東区本町2-10 本町ビル内
電話 大阪(06)262-5521
氏名 弁理士(6214)青山茂 (ほか1名)



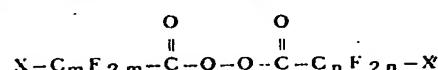
明細書

1.発明の名称

テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロ
ピレン共重合体の製造方法

2.特許請求の範囲

重合開始剤として一般式：



(たゞしXおよびX'はそれぞれまたはFを意味する。XがHのときmは4~10の整数であり、Fのときmは3~7の整数である。X'がHのときnは4~10の整数であり、Fのときnは3~7の整数である。)で示されるジ(フルオロアシル)バーオキサイド、分子量調節剤として炭素数3~15の部分的にフッ素化されていることのある飽和炭化水素の存在下、水性媒体中において、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンを懸滴共重合させることを特徴とする、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体の製造方法。

⑯ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 52-887

⑬公開日 昭52.(1977)1.6

⑭特願昭 50-78325

⑮出願日 昭50.(1975)6.23

審査請求 未請求 (全7頁)

庁内整理番号 7342 45

6779 45
6779 45
7342 45

⑯日本分類

26(3)C121
26(3)C12
26(3)A14
26(3)A102
26(3)A273.1

⑮Int.Cl²

C08F214/26
C08F 2/16
C08F 2/38
C08F 4/34II
(C08F214/26
C08F214/28)

3.発明の詳細な説明

本発明はテトラフルオロエチレン(以下TFE)とヘキサフルオロプロピレン(以下HFP)共重合体の製造法、特に熱安定性にすぐれたTFE-HFP共重合体を効率的に製造する方法に関する。

本発明の主な目的は、400°C以上にも達する高温領域においても溶融粘度の低下を起さない、熱的に極めて安定なTFE-HFP共重合体の効率的な製造方法を提供することにある。

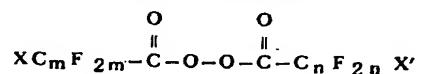
従来より公知である、過硫酸アンモニウムを重合開始剤とする乳化重合によって得られるTFE-HFP共重合体には、加熱成形時に溶融粘度の上昇や着色などポリマー末端の不安定性に起因する欠陥が認められ、これらの解決策としてたとえば重合開始剤としてジ(クロロフルオロアシル)バーオキサイド[特公昭47-44031号]やジ(フルオロアシル)バーオキサイド[特公昭49-28675号]を使用する方法が提案されている。

ところで、T F E - H F P 共重合体は、一般に 300 ~ 380 °C、場合によつては 440 °C にもおよぶ高温で成形されており、これらの温度領域で熱的に安定であること、特に成形加工性や機械的強度などの点から溶融加熱時に溶融粘度が大きく変化したり、低下したりしないことが要求される。前記した重合開始剤としてジ(クロロアルオロアシル)バーオキサイドを用いる方法は、得られた共重合体について、300 ~ 380 °C の比較的低温領域における溶融粘度の上昇を避けることはできるが、380 °C 以上の高温領域ではポリマー鎖の分解が起り、溶融粘度が低下するため、この要求を充分には満足することができない。また重合開始剤としてジ(フルオロアシル)バーオキサイドを用いる方法は、通常の条件下では任意の溶融粘度の共重合体を得ることが困難であり、重合開始剤を多量に使用するとか、重合速度を極端に遅くするなど工業的に不利な条件を採用せざるを得ない。

本発明者らは、T F E - H F P 共重合体の製造

に見られる上記の如き欠陥を克服すべく種々研究を重ねた結果、特定の重合開始剤と分子量調節剤の存在下、水性媒体中で T F E と H F P を懸濁共重合させることにより、容易に前記目的を達成し得る事実を見出し、本発明を完成させるに至つた。

本発明の要旨は、重合開始剤として一般式：



(ただし X および X' はそれぞれ H または F を意味する。X が H のとき m は 4 ~ 10 の整数であり、F のとき m は 3 ~ 7 の整数である。X' が H のとき n は 4 ~ 10 の整数であり、F のとき n は 3 ~ 7 の整数である。) で示されるジ(フルオロアシル)バーオキサイド、分子量調節剤として炭素数 3 ~ 15 の部分的にフッ素化されていることのある飽和炭化水素の存在下、水性媒体中において、T F E と H F P を懸濁共重合させることを特徴とする T F E - H F P 共重合体の製造方法に存する。

塩素を有する化合物を重合開始剤ないしは分子量調節剤として用いて得られる T F E - H F P 共

重合体は 380 °C 以上の高温領域において熱劣化を起すのに対し前記の重合開始剤と分子量調節剤を組合せて使用することにより得られた T F E - H F P 共重合体は少くとも 400 °C までは熱的に充分な安定性を示し、短時間では 440 °C に達する高温度にも耐えるという驚くべき結果を示した。

本発明方法における重合開始剤として使用される前記ジ(フルオロアシル)バーオキサイドの具体例としては、ジ(エーハイドロドекアルオロヘプタノイル)バーオキサイド、ジ(バーフルオロヘプタノイル)バーオキサイド、ジ(エーハイドロオクタノイル)バーオキサイド、ジ(バーフルオロオクタノイル)バーオキサイドなどを挙げることができる。

分子量調節剤としては直鎖状、分枝状または環状構造のいずれでも使用でき、たとえばプロパン、エーブタン、イソブタン、エーベンタン、エーキサン、エーヘブタン、エーオクタン、エーノナン、エーデカン、シクロヘンタン、シクロヘキサンなど、もしくはこれらの部分的にフッ素化され

たものが挙げられる。取り扱い上、特に炭素数 4 ~ 8 程度のものが好ましい。炭素数が 2 またはそれ以下の場合には重合圧力が高くなり過ぎ、16 またはそれ以上の場合には分子量調節効果が低くなり、いづれも本発明方法における使用には適さない。また、不飽和結合を有するものもポリマー主鎖中に導入された場合熱安定性を著しく阻害するので好ましくない。

重合開始剤および分子量調節剤の使用量はその種類によつても異なるが、通常はモノマー (T F E + H F P) 10 万重量部に対しそれぞれ 10 ~ 500 重量部および 1 ~ 1000 重量部の範囲で使用する。

本発明の重合反応は自体常温の方法によって実施すればよい。たとえば攪拌機つきのオートクレーブに水を仕込み、これに先づ H F P を圧入した後、必要量の T F E を圧入し、重合開始剤と分子量調節剤を加えて攪拌しつつ重合を開始する。重合の進行と共に圧力が低下するから、低下した圧力を補うように T F E を圧入し、目的量の重合体

が生成するまで重合を続ける。重合の際の搅拌速度が低いと添加圧入するT F E の单體液相への溶解が不充分であるから、あまり低い速度は好ましくない。重合終了後は残留する单體を放出し、得られた重合体を温水で充分洗浄し、乾燥する。以上のようにして得られるT F E - H F P 共重合体は粒状、粉末ないしは微粉末である。なお上記の共重合は必要に応じ乳化剤など他の添加剤の存在下で行うこともできる。

本発明によって得られた共重合体は、圧縮成型、押出成型、射出成型、流動浸漬塗装などあらゆる溶融加工法によってこれを加工することができ、酸化剤、還元剤、溶剤、薬品類に接すると否とを問わず、高温から極低温にわたる広範囲の温度条件下で安定であり、電気的、機械的および化学的用途に成型品として使用することができる。

以下に実施例、比較例および試験例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明の技術的範囲がこれらにより何ら制限を受けるものでないことは明らかである。なお、部とあるのはすべて重

合部である。また、生成ポリマーのH F P 含有量(%)は厚さ約4.0 μのフィルムの赤外線吸収スペクトルによって980 cm⁻¹の波数における吸光度を2350 cm⁻¹の波数における吸光度で割った値を3.2倍した数値で示した。なおまた、比溶融粘度は高化式フローテスターを用いて求めたもので、ポリマーを内容9.5 mlのシリンドラーに装填し、温度380℃に5分間保つたのち、7kgのピストン荷重下に内容2.1 ml、長さ8 mlのオリフィスを通して押し出し、このときの押出速度(g/分)で53510を割って得たものである。

実施例 1

水3000部を収容出来るジャケットつき搅拌式S U S - 32オートクレーブに脱ミネラル、脱空気した純水1000部を仕込み、内部空間を純窒素ガスで充分置換した後これを排除し、これに先ずH F P 1000部、次いでT F E 100部を圧入し、温度を20℃に調節して、搅拌を開始した。これに重合開始剤としてジ(ω-ハイドロデカフルオロヘプタノイル)バーオキサイド2.8

部および分子量調節剤としてn-ペンタン0.1部を加えた。反応は直ちに始まった。反応中、圧力の降下に応じてT F E を逐次追加し、一定圧力を保つようにした。かくして5時間反応を行つた後モノマーをバージしたところ、粒状粉末が生成していた。この粉末に純水を加え、ミキサーにより洗浄し、温度120℃の乾燥機で24時間乾燥し、ポリマー165部を得た。該ポリマーはH F P 含有量9.8%、比溶融粘度8.7 × 10⁴ ポイズであつた。

実施例 2

分子量調節剤としてn-ブタン0.08部を使用したほかは実施例1と同様に重合を行い、H F P 含有量10.2%、比溶融粘度3 × 10⁴ ポイズのポリマー125部を得た。

実施例 3

重合開始剤としてジ(バーフルオロオクタノイル)バーオキサイド2.5部、分子量調節剤としてn-ヘプタン0.2部を使用したほかは実施例1と同様に重合を行い、H F P 含有量10.0%、比溶

触粘度4.0 × 10⁴ ポイズのポリマー170部を得た。

実施例 4

分子量調節剤として1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロブタン5部を使用したほかは実施例1と同様に重合を行い、H F P 含有量10.4%、比溶融粘度8.3 × 10⁴ ポイズのポリマー216部を得た。

比較例 1

分子量調節剤として四塩化炭素30部を使用したほかは実施例1と同様に重合を行い、H F P 含有量9.8%、比溶融粘度9 × 10⁴ ポイズのポリマー298部を得た。

比較例 2

分子量調節剤を用いず純水の代りにトリクロロトリフルオロエタン1500部を使用したほかは実施例1と同様に重合を行い、H F P 含有量10.0%、比溶融粘度2.8 × 10⁵ ポイズのポリマー300部を得た。

比較例 3

重合開始剤としてジ(トリクロロオクタフルオ

9%、比溶融粘度 2.9×10^5 ポイズのポリマー 240部を得た。

試験例 1

実施例 1 および比較例 1, 2, 3, 4 ならびに 5 で得られたポリマーを空気中で 380°C に加熱し、それらの比溶融粘度の時間による変化を第 1 図に示す。比較例 1, 2, 3 および 4 のポリマーでは明らかに比溶融粘度の低下が認められるが、実施例 1 および比較例 5 のポリマーでは 5 時間に及ぶ熱処理でも何らの変化も認められない。

試験例 2

実施例 1 および比較例 1, 2, 3, 4 ならびに 5 で得られたポリマーを空気中で 400°C に加熱し、それらの比溶融粘度の時間による変化を第 2 図に示す。比較例 1, 2, 3, および 4 のポリマーでは熱劣化による比溶融粘度の低下が認められるが、実施例 1 および比較例 5 のポリマーではそのような低下が認められず、1 時間に及ぶ熱処理にも耐える。

試験例 3

実施例 1 および比較例 1, 2 ならびに 5 で得られ

ロヘキサノイル) バーオキサイド 3.2 部を使用し、分子量調節剤を用いないほかは実施例 1 と同様に重合を行い、HFP 含有量 9.9%、比溶融粘度 3.2×10^5 ポイズのポリマー 282 部を得た。

比較例 4

重合開始剤としてジ(トリクロロオクタフルオロヘキサノイル) バーオキサイド 3.2 部、分子量調節剤として四塩化炭素 3.0 部を使用したほかは実施例 1 と同様に重合を行い、HFP 含有量 10.1%、比溶融粘度 6.5×10^4 ポイズのポリマー 280 部を得た。

比較例 5

重合開始剤としてジ(ω-ハイドロデカフルオロヘプタノイル) バーオキサイド 6.8 部を使用し、分子量調節剤を用いないほかは実施例 1 と同様に重合を行い、HFP 含有量 9.9%、比溶融粘度 6.5×10^4 ポイズのポリマー 285 部を得た。

比較例 6

分子量調節剤としてメタン 1 部を使用したほかは実施例 1 と同様に重合を行い、HFP 含有量 9.

たポリマーを空気中で 440°C に加熱し、それらの比溶融粘度の時間による変化を第 3 図に示す。比較例 1 および 2 のポリマーでは著しい熱劣化が認められる。比較例 5 および実施例 1 のポリマーにも熱劣化は認められるが、分子量調節を行わない前者に比しこれを行つた後者では緩やかで、短時間の成形には耐え得ることが理解できる。

試験例 4

実施例 1 および比較例 4 のポリマーについて、400°C、40 分間の熱処理の前後における降伏強度、破断強度および伸びを測定した。

測定方法は次のとおりである。

まず、試料粉末 15g を直径 8.0 mm の円筒金型に充填し、これを電気炉に入れ、360°C に 30 分間保持する。ついで、60 kg/cm² の加圧下、同温度に 1 分間保持したのち、加圧下で水冷し、厚さ約 1.2 ~ 1.3 mm のシートを得る。このシートより、JIS K-6301 にもとづく引張試験用試験片(ダンベル)を調製する。このダンベルを引張試験機(新興通信社製 T.O.M-200D 形万

能引張圧縮試験機)にチャック間距離 40 mm で挟持させ、25°C で引張速度 200 mm/分で引張り、応力を自動記録して、降伏点の引張強度と破断点の引張強度を求める。

結果を第 1 表に示す。この結果から、比較例 4 のポリマーは熱処理によりその物質的性質が劣化するが実施例 1 のポリマーでは殆ど劣化の認められない事実が理解できる。

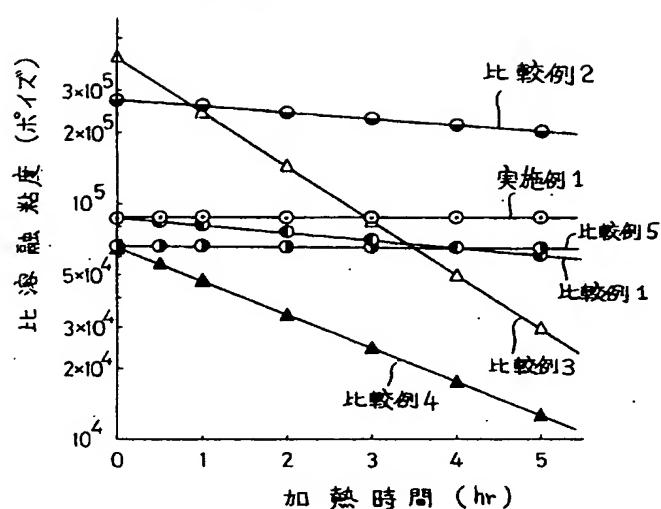
第 1 表

	熱処理前			熱処理後		
	降伏強度 (kg/cm ²)	破断強度 (kg/cm ²)	伸び (%)	降伏強度 (kg/cm ²)	破断強度 (kg/cm ²)	伸び (%)
実施例 1	140	241	370	141	246	378
比較例 4	141	232	372	154	170	162

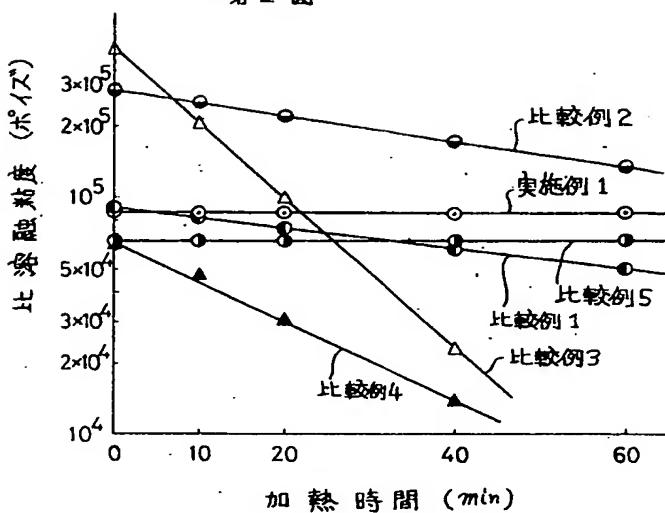
4. 図面の簡単な説明

第 1 図、第 2 図および第 3 図はそれぞれ 380°C、400°C および 440°C における実施例および比較例で得られた TFE-HFP 共重合体の比溶融粘度の熱処理時間による変化を示すグラフである。

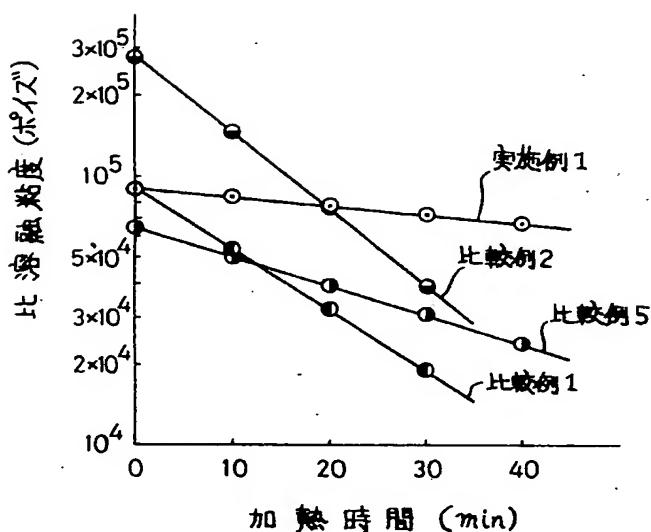
第1図



第2図



第3図



5. 添附書類の目録

- (1) 明細書
- (2) 図面
- (3) 委任状
- (4) 願書副本

1 通
1 通
1 通
1 通

6. 前記以外の発明者および代理人

(1) 発明者 タカツキ シキタシヨウケワチヨウ
住所 大阪府高槻市北昭和町 23-21
氏名 足立登起夫

(2) 代理人 〒541
住所 大阪府大阪市東区本町2-10 本町ビル内
電話 大阪 (06) 262-5521
氏名 弁理士 (6852) 田村恭生



手続補正書(自発)

昭和50年10月18日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭和50年特許願第 078325 号

2. 発明の名称

テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン
共重合体の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪府大阪市北区梅田8番地 新阪急ビル
(285) ダイキン工業株式会社
名称 代表者 田中 稔

4. 代理人

住所 大阪府大阪市東区本町2-10 本町ビル内
氏名 弁理士(6214)青山 1名

5. 補正命令の日付 (自発)

10月20日
特許請求の範囲

6. 補正の対象 明細書の「特許請求の範囲」および
「発明の詳細を説明」の欄

るを「1,1,1-トリフルオロブタン」に訂正。

(7)特許請求の範囲を別紙のとおり補正します。

7. 補正の内容

明細書中、次の箇所を補正します。

(1) 4頁3行および下から4行

「懸濁」とあるを削除。

(2) 4頁下から2行

「塩素」とあるを「フッ素以外のハロゲン原子」に訂正。

(3) 7頁9行

「できる。」の後へ次の文章を挿入。

「さらにまた、塩素などフッ素以外のハロゲン原子を有する化合物であつても、反応条件下で連鎖移動能を有しないものや連鎖移動能を有しても得られる重合体の熱安定性を損なわぬ程度の量でなら添加することができる。」

(4) 8頁7行および9行

「内容」とあるを「内径」に訂正。

(5) 9頁19行

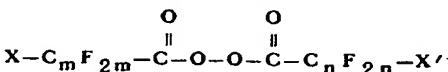
「0.2部」とあるを「0.07部」に訂正。

(6) 10頁4~5行

「1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロブタン」とあ

(別紙)

1. 重合開始剤として一般式:



(たゞしXおよびX'はそれぞれHまたはFを意味する。XがHのときmは4~10の整数であり、Fのときmは3~7の整数である。X'がHのときnは4~10の整数であり、Fのときnは3~7の整数である。)で示されるジ(フルオロアシル)バーオキサイド、分子量調節剤として炭素数3~15の部分的にフッ素化されていることのある飽和炭化水素の存在下、水性媒体中において、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンを共重合させることを特徴とする、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体の製造方法。

手 続 補 正 書 (自発)

昭和 51 年 2 月 18 日

特許庁長官 殿



1. 事件の表示

昭和 50 年特許願第 078325 号

以上

2. 発明の名称

テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロ
ピレン共重合体の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪府大阪市北区梅田 8 番地 新阪急ビル

(285) ダイキン工業株式会社

名称 代表者 山田 稔

4. 代理人

住所 大阪府大阪市東区本町 2-10 本町ビル内

氏名 弁理士 (6214) 青山 保 ほか 1 名



5. 補正命令の日付: (自発)

6. 補正の対象: 明細書の発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

明細書中次の箇所を補正します。

(1) 8 頁 8 行

「7kg」とあるを「5kg」と訂正。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.